

团体标准

T/GITU XXX—202X

餐具洗涤剂及餐具清洗后氯酸盐、高氯酸盐含量测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of chlorate and perchlorate in dishwashing detergent and cleaned tableware by LC-MS/MS

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(征求意见稿)

2021 - XX - XX 发布

2021 - XX - XX 实施

广州开发区检验检测联盟 发布

目 次

1 范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 原理.....	3
4 试剂和材料	3
5 仪器和设备	4
6 测定步骤	4
7 结果计算	6
8 检出限和定量限.....	7
9 回收率和精密度.....	7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》起草。

本标准由广东产品质量监督检验研究院提出。

本标准由广州开发区检验检测联盟归口。

本标准起草单位：广东产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：綦艳、李锦清、梁钰莹、杨俊业、吴雅芝。

餐具洗涤剂及餐具清洗后氯酸盐、高氯酸盐含量测定

液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了餐具洗涤剂及餐具清洗后氯酸盐、高氯酸盐含量的测定方法。
本标准适用于餐具洗涤剂及餐具清洗后氯酸盐、高氯酸盐含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

采用 0.2%甲酸水溶液提取试样中的氯酸盐和高氯酸盐，正己烷和固相萃取柱净化，液相色谱-串联质谱法检测，内标法定量。

4 试剂和材料

4.1 试剂

- 4.1.1 乙腈：色谱纯。
- 4.1.2 甲醇：色谱纯。
- 4.1.3 甲酸：色谱纯。
- 4.1.4 氨水：色谱纯。
- 4.1.5 甲酸铵：色谱纯。
- 4.1.6 超纯水：电阻率为 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。
- 4.1.7 正己烷：色谱纯。

4.2 试剂配制

- 4.2.1 0.2%甲酸水溶液：量取 2.0mL 甲酸（4.1.3）于 1000mL 容量瓶中，用超纯水（4.1.6）定容至刻度，混匀。
- 4.2.2 20mmol/L 甲酸铵溶液：称取 0.63g 甲酸铵（4.1.5）于 500mL 容量瓶中，用超纯水（4.1.6）溶解并定容至刻度，混匀。
- 4.2.3 甲酸铵甲醇溶液：取 100mL 甲酸铵溶液（4.2.2），加入 200mL 甲醇（4.1.2），混匀。
- 4.2.4 5%氨水甲醇溶液：量取 1.25mL 氨水（4.1.4）至 25mL 容量瓶，用甲醇（4.1.2）定容至刻度，混匀。

4.3 标准品

- 4.3.1 氯酸钠标准品：采用具有证书的标准品或高纯试剂，纯度 $>99\%$ 。

4.3.2 高氯酸钠标准品：采用具有证书的标准品或高纯试剂，纯度>99%。

4.4 同位素内标

4.4.1 氯酸盐同位素内标：氯酸盐-1803 200 μg/mL（以氯酸根-1803 离子计），4℃保存。

4.4.2 高氯酸盐同位素内标：高氯酸盐-1804 100 μg/mL（以高氯酸根-1804 离子计），4℃保存。

4.5 标准溶液的配制

4.5.1 氯酸盐标准储备液（1000 μg/mL，以氯酸根计）：精密称取适量氯酸钠标准物质，置于 100mL 容量瓶中，用超纯水（4.1.6）溶解并定容至刻度，摇匀，制成浓度为 1000 μg/mL 标准储备液，4℃保存。

4.5.2 高氯酸盐标准储备液（1000 μg/mL，以高氯酸根计）：精密称取适量高氯酸钠标准物质，置于 100mL 容量瓶中，用超纯水（4.1.6）溶解并定容至刻度，摇匀，制成浓度为 1000 μg/mL 标准储备液，4℃保存。

4.5.3 混合标准中间液：分别准确量取 0.2mL 氯酸盐标准储备液（4.5.1）、0.1mL 高氯酸盐标准储备液（4.5.2），置于同一 100mL 容量瓶中，用超纯水（4.1.6）稀释至刻度，摇匀，制成氯酸根离子、高氯酸根离子浓度分别为 2.0μg/mL、1.0μg/mL 的混合标准中间液，4℃保存。

4.5.4 混合同位素内标液：分别准确量取 75μL 氯酸盐-1803（4.4.1）、20μL 高氯酸盐-1804（4.4.2）置于同一 10.0mL 容量瓶中，用超纯水（4.1.6）稀释至刻度，摇匀，制成氯酸盐-1803、高氯酸盐-1804 浓度分别为 1500ng/mL、200ng/mL 的混合同位素内标液，4℃保存。

4.5.5 混合标准工作溶液：分别准确量取混合标准中间液（4.5.3）0 μL、10 μL、25 μL、50 μL、100 μL、250 μL、500 μL、1000 μL，及混合同位素内标液（4.5.4）100 μL，用甲酸铵甲醇溶液（4.2.3）稀释并定容至 10mL，配得氯酸根离子浓度依次为：0.00ng/mL、2.00ng/mL、5.00ng/mL、10.0ng/mL、20.0ng/mL、50.0ng/mL、100ng/mL、200ng/mL，高氯酸根离子浓度依次为：0.00ng/mL、1.00ng/mL、2.50ng/mL、5.00ng/mL、10.0ng/mL、25.0ng/mL、50.0ng/mL、100ng/mL，混合标准工作液中氯酸盐-1803、高氯酸盐-1804 浓度分别为 15.0ng/mL、2.0ng/mL，现配现用。

4.6 0.22μm MCE 混合纤维素酯膜。

4.7 塑料离心管：50mL。

4.8 WAX 固相萃取柱：规格 6cc，150mg，或性能相当者。使用前依次用 6mL 甲醇（4.1.2）和 6mL 超纯水（4.1.6）预淋洗并保持柱体湿润。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-串联质谱仪，配有电喷雾离子源（ESI 源）。

5.2 涡旋振荡器。

5.3 离心机：转速≥10000r/min。

5.4 电子天平：感量分别为 0.0001g 和 0.01g。

5.5 超声波清洗机。

5.6 固相萃取装置。

5.7 氮吹浓缩仪。

6 测定步骤

6.1 餐具洗涤剂

准确称取 1.0g（精确至 0.01g）试样，依次加入 10.0mL 0.2%甲酸水溶液（4.2.1）和 100μL 混合同位素内标液（4.5.4），涡旋震荡 10s，超声提取 10min，加入 15mL 正己烷（4.1.7），涡旋震荡 30s，9000r/min 离心 2min，取下层水相经用 0.22μm MCE 混合纤维素酯膜过滤，供液相色谱-串联质谱仪测定。

6.2 餐具

6.2.1 提取

消毒餐（饮）具碗、盘、碟、杯等，用 0.2%甲酸水溶液（4.2.1）分 3~5 次冲洗整个内表面（按照每 100cm² 表面积使用 100mL 提取液的比例）制成样液备用。

匙（不包括匙柄），筷子下段（进口端约 5cm）置入 0.2%甲酸水溶液（4.2.1）中（按照每 100cm² 表面积使用 100mL 提取液的比例），充分振荡 20 次，制成样液备用。

6.2.2 净化

取 20mL 样液，加入 10μL 混合同位素内标液（4.5.4），全部过已活化的固相萃取柱，弃去流出液，用 6mL 5%氨水甲醇（4.2.4）洗脱，收集洗脱液，将洗脱液于 40℃ 氮气吹干，准确吸取 1mL 甲酸铵甲醇溶液（4.2.3）涡旋复溶，用 0.22μm MCE 混合纤维素酯膜过滤，供液相色谱-串联质谱仪测定。

6.3 仪器参考条件

6.3.1 色谱参考条件

- a) 色谱柱：Acclaim Trinity P1 复合离子交换柱（2.1×100mm，3μm），或性能相当者。
- b) 流动相：乙腈和 20mmol/L 甲酸铵溶液。
- c) 流速：0.200mL/min。
- d) 柱温：35℃。
- e) 进样量：5μL。
- f) 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

^a 时间 (min)	^b 乙腈/%	^c 20mmol/L 甲酸铵溶液 /%
^d 0.00	^e 70	^f 30
^g 0.30	^h 70	ⁱ 30
^j 3.00	^k 90	^l 10
^m 7.00	ⁿ 90	^o 10
^p 7.10	^q 70	^r 30

6.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾离子源（ESI 源）。
- b) 负离子多反应监测（MRM）模式。
- c) 电喷雾电压：-3500V。
- d) 脱溶剂温度：500℃。
- e) 气帘气压力：35psi。
- f) 雾化气压力（GS1）：50psi。
- g) 干燥气压力（GS2）：45psi。
- h) 其他质谱参数见表 2。

表 2 定性、定量离子和质谱检测参数

^s 化合物	^t 母离子 (m/z)	^u 子离子 (m/z)	^v 采集时间/ms	^w 锥孔电压/V	^x 碰撞能量/eV
^y 氯酸根	^z 82.9	^{aa} 66.9*	^{ab} 100	^{ac} -60	^{ad} -28
	^{ae} 84.9	^{af} 68.9	^{ag} 100	^{ah} -60	^{ai} -28
^{aj} 高氯酸根	^{ak} 98.8	^{al} 82.9*	^{am} 100	^{an} -76	^{ao} -36
	^{ap} 100.8	^{aq} 84.9	^{ar} 100	^{as} -80	^{at} -36
^{au} 氯酸根- ¹⁸ O ₃	^{av} 89.0	^{aw} 70.9	^{ax} 100	^{ay} -60	^{az} -30
^{ba} 高氯酸根- ¹⁸ O ₄	^{bb} 107.0	^{bc} 88.9	^{bd} 100	^{be} -72	^{bf} -39

带*定量离子对。注：6.3.2 所列的质谱条件仅供参考，当采用不同质谱仪器时，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

6.4 液相色谱-串联质谱测定

6.4.1 定性测定

在相同试验条件下测定试样和混合标准工作溶液（4.5.5），记录试样和混合标准工作液中氯酸根、高氯酸根的保留时间，若样品中氯酸根、高氯酸根的保留时间与混合标准工作液的氯酸根、高氯酸根保留时间相比在允许偏差±2.5%之内，且其定性离子与浓度相当的标准溶液中相应的定性离子的相对丰度相比，偏差不超过表3规定的范围，则可以确定试样中检出相应的氯酸根、高氯酸根。

表3 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

^{bg} 相对离子丰度 k (%)	^{bh} k > 50	^{bi} 20 < k ≤ 50	^{bj} 10 < k ≤ 20	^{bk} k ≤ 10
^{bl} 允许的相对偏差 (%)	^{bm} ±20	^{bn} ±25	^{bo} ±30	^{bp} ±50

6.4.2 定量测定

混合标准工作溶液（4.5.5）在优化的仪器参考条件（6.3）下进样，以标准物质与内标物质峰面积比值为纵坐标，工作溶液浓度（ng/mL）为横坐标，绘制标准工作曲线，用标准工作曲线对样品进行定量，样品溶液中待测物质的响应值应在仪器测定的线性范围内，内标法定量。

6.5 空白试验

除不加试样外，均按试样同法操作。

7 结果计算

餐具洗涤剂中氯酸根离子和高氯酸根离子的结果按式（1）计算：

$$X = \frac{C \times V \times f \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X—试样中各待测组分的含量，单位为微克每千克（μg/kg）；

C—从标准工作曲线中获得的试样溶液中各待测组分的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V—试样溶液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

f—稀释因子；

1000—单位换算系数；

m —称样量，单位为克（g）。

餐具清洗后氯酸根离子和高氯酸根离子残留量的结果按式（2）计算：

$$X = \frac{C \times V \times f}{V_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

X —试样中各待测组分的含量，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

C —从标准工作曲线中获得的试样溶液中各待测组分的浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；

V —试样溶液经净化、浓缩后的最终定容体积，单位为毫升（mL）；

f —稀释因子；

V_1 —用于净化的提取液体积，单位为毫升（mL）。

试样中测得的氯酸根离子含量乘以换算系数 1.275，即得氯酸盐(按氯酸钠计)含量；试样中测得的高氯酸根离子含量乘以换算系数 1.231，即得高氯酸盐(按高氯酸钠计)含量。

结果保留三位有效数字。

8 检出限和定量限

餐具洗涤剂中氯酸根的检出限为 2.0μg/kg、定量限为 6.0μg/kg；高氯酸根的检出限为 1.0μg/kg、定量限为 3.0μg/kg。

餐具清洗后，氯酸根的检出限为 0.05 ng/mL、定量限为 0.15 ng/mL；高氯酸根的检出限为 0.02 ng/mL、定量限为 0.06 ng/mL。

9 回收率和精密度

9.1 回收率

餐具洗涤剂中氯酸根在 6~1000μg/kg 添加浓度范围内，回收率为 60%~120%；高氯酸根在 3~500μg/kg 添加浓度范围内，回收率为 60%~120%。

餐具，氯酸根在 0.15~20 ng/mL 添加浓度范围内，回收率为 60%~120%；高氯酸根在 0.06~10 ng/mL 添加浓度范围内，回收率为 60%~120%。

9.2 精密度

餐具洗涤剂，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

餐具，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

附录 A

(资料性附录)

氯酸根和高氯酸根标准物质的多反应监测 (MRM) 色谱图

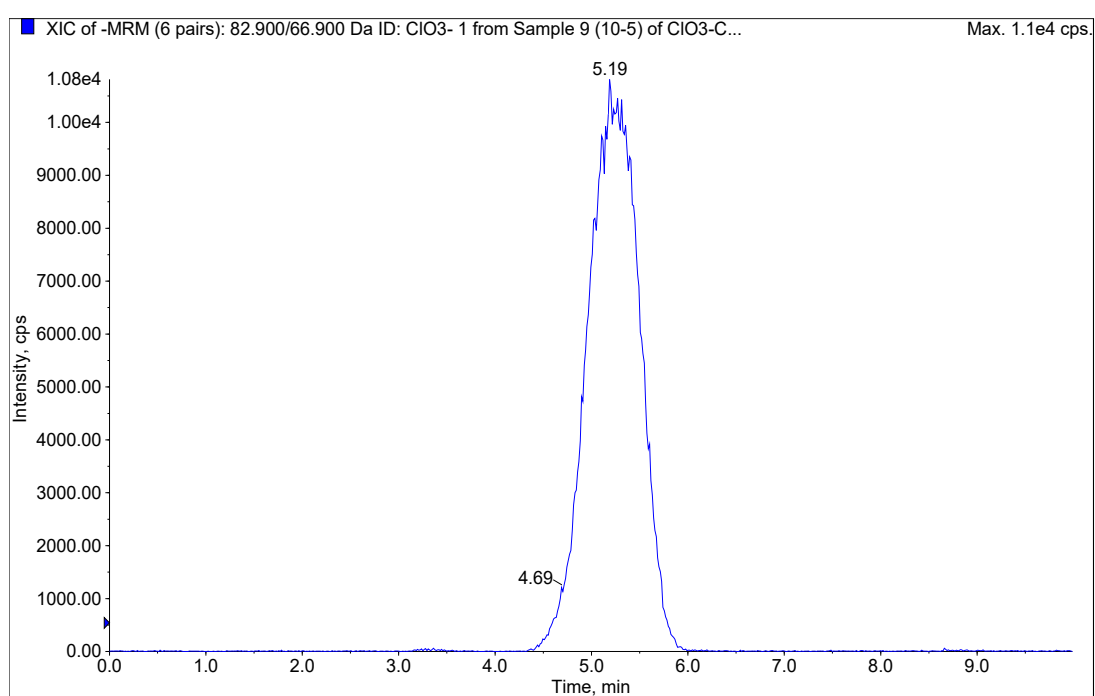
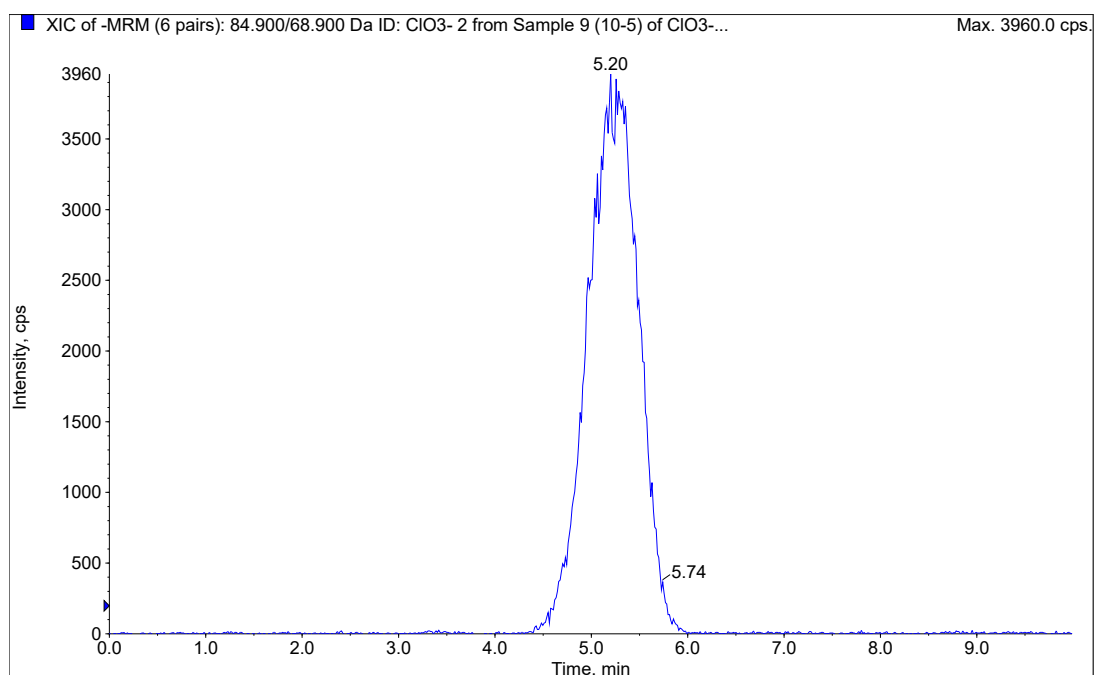
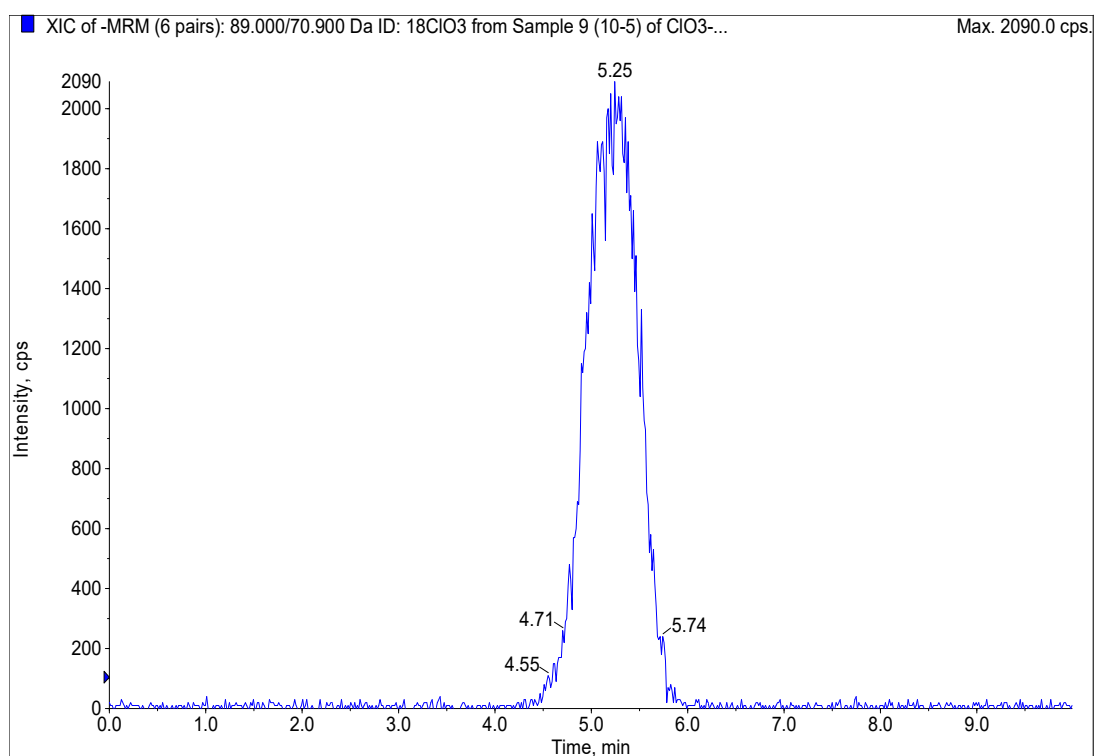


图 A.1 氯酸根(ClO_3^-)的 MRM 色谱图(m/z : 82.9/66.9)

图 A.2 氯酸根(ClO₃⁻)的 MRM 色谱图(m/z: 84.9/68.9)图 A.3 氯酸根-¹⁸O₃ 的 MRM 色谱图(m/z: 89.0/70.9)

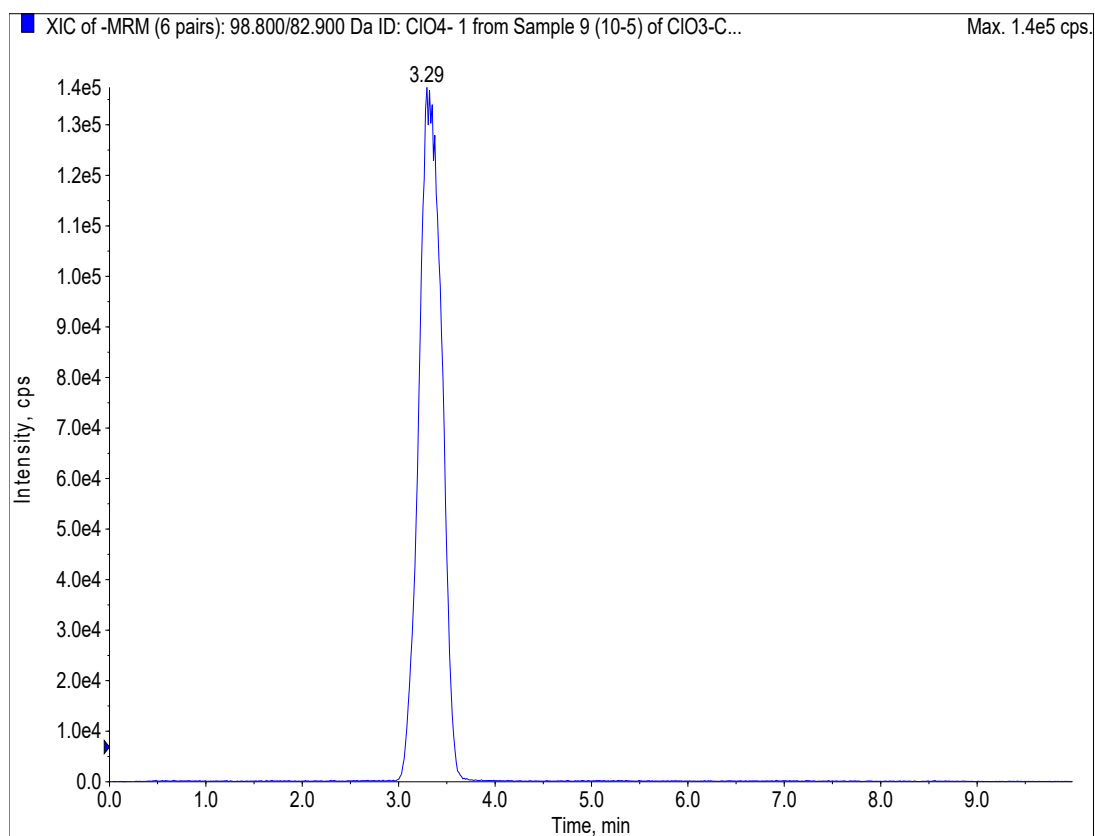
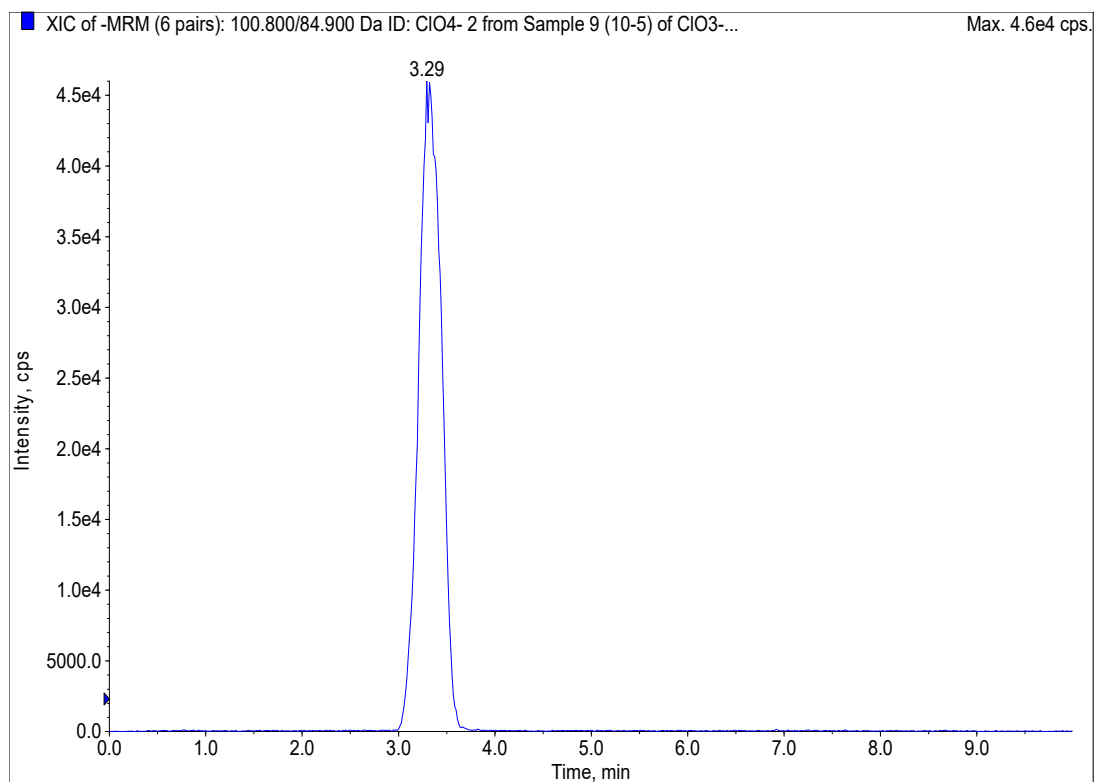


图 A.4 高氯酸根(ClO₄⁻)的 MRM 色谱图(m/z: 98.8/82.9)



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/667154124104010043>